

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学 号: 20520091151395

UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

密度泛函方法的测试与发展

Density functional methods: assessment and new development

苏 乃 强

指导教师姓名: 徐 昕 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目 录

摘要	I
Abstract	II
<b>第1章 密度泛函理论基础</b>	<b>1</b>
1.1 现代密度泛函理论	1
1.1.1 体系能量泛函	1
1.1.2 传统Kohn-Sham方法	2
1.1.3 交换相关泛函	4
1.2 绝热途径与杂化方法	5
1.2.1 密度泛函理论中的绝热途径	5
1.2.2 杂化泛函	6
1.2.3 双杂化泛函	7
1.3 密度泛函理论的发展	8
参考文献	11
<b>第2章 密度泛函方法关于电离能和电子亲和能的系统测评</b>	<b>14</b>
2.1 电离能和电子亲和能	14
2.2 计算细节	15
2.3 电离能的计算	16
2.4 电子亲和能的计算	23
2.5 章节小结	27
参考文献	29
<b>第3章 新双杂化泛函x<sub>DH</sub>-PBE0</b>	<b>35</b>
3.1 双杂化泛函的发展与x <sub>DH</sub> -PBE0的提出	35
3.1.1 三类双杂化泛函回顾	35
3.1.2 x <sub>DH</sub> -PBE0泛函的提出	37

3.2 计算细节 .....	38
3.3 xDH-PBE0测试结果与讨论 .....	39
3.3.1 共价相互作用：生成热和键解离焓 .....	39
3.3.2 电离能和电子亲和能 .....	43
3.3.3 非键相互作用 .....	44
3.3.4 反应能垒 .....	46
3.4 章节小结 .....	48
3.5 附录 .....	49
参考文献 .....	65
硕士期间论文发表情况 .....	71
致谢 .....	73

# Contents

<b>Abstract</b>	II
<b>Chapter 1 Basic density-functional theory (DFT)</b>	1
<b>1.1 Modern density functional theory</b>	1
1.1.1 System energy functional	1
1.1.2 Conventional Kohn-Sham method	2
1.1.3 Exchange-correlational functional	4
<b>1.2 Adiabatic connection path and hybrid method</b>	5
1.2.1 Adiabatic connection path in DFT	5
1.2.2 Hybrid density functional	6
1.2.3 Double hybrid density functional	7
<b>1.3 The development of DFT</b>	8
Reference	11
<b>Chapter 2 Systematically testing DFT methods by IEs and EAs</b>	14
<b>2.1 Ionization energy (IE) and electron affinity (EA)</b>	14
<b>2.2 Computational details</b>	15
<b>2.3 Calculations of IEs</b>	16
<b>2.4 Calculations of EAs</b>	23
<b>2.5 Conclusion</b>	27
Reference	29
<b>Chapter 3 New Double hybrid density functional xDH-PBE0</b>	35
<b>3.1 The development of DHDFs and the xDH-PBE0 functional</b>	35
3.1.1 Review for three types of DHDFs	35
3.1.2 The proposition of xDH-PBE0	37
<b>3.2 Computational details</b>	38
<b>3.3 Test results of xDH-PBE0 and discussions</b>	39
3.3.1 Heats of formation and bond dissociation enthalpies	39
3.3.2 Ionization energies and electron affinities	43

3.3.3 Nonbonded interactions .....	44
3.3.4 Reaction barrier heights .....	46
<b>3.4 Conclusion</b> .....	48
<b>3.5 Supplimentary</b> .....	49
<b>Reference</b> .....	65

<b>Publications</b>	71
---------------------	----

<b>Acknowledgement</b>	73
------------------------	----

## 摘 要

相比于从头算后自洽场方法，密度泛函理论（DFT）提供了一套廉价有效的方法。现代密度泛函方法主要是基于 Kohn-Sham 方法，这个方法运用的瓶颈是关于交换相关能的近似。交换相关能虽然只占总能量极小的一部分，然而这部分能量近似的好坏决定了方法的精确性和普适性。关于不同的密度泛函近似的描述，Perdew 提出了“Jacob 天梯”，并将不同的密度泛函近似对应于天梯上的五阶。这个天梯上的各阶泛函同时也是对应着不同的数值表现，也就是说，越高阶应该对应越精确的泛函。事实上，第四阶泛函，即所谓的杂化泛函（比如 B3LYP 和 PBE0），是目前最为常用的泛函并在大量的性质计算中给出了可以接受的精度。然而，常见的密度泛函近似存在着一些有待于进一步改善的缺陷，我们仍然需要表现更佳的泛函。近来，密度泛函方法一个重要的进展是双杂化泛函的出现，该类泛函处于第五阶。基于这样的背景，我的硕士毕业论文主要可以分为以下两个部分：

首先，我们测试了包括第一到第五阶中的 36 个常用泛函在计算电离能（IE）和电子亲和能（EA）上的表现。这里我们用 G2-1 作为测试集，其中包含 14 个原子和 24 个分子的电离能，7 个原子和 18 个分子的电子亲和能。通过对比测试结果我们发现双杂化泛函的表现尤为突出，尤其是 XYG3，特别适合于电离能和电子亲和能的计算；

其次，鉴于 XYG3 所取得的成功，这里我们将第一性泛函 PBE0 与 XYG3 模型结合，提出了一个新的双杂化泛函，xDH-PBE0。与原 XYG3 泛函基于含 8 个经验参数的 B3LYP 不同，泛函 xDH-PBE0 是基于不含任何经验参数的 PBE0。通过对新泛函 xDH-PBE0 做关于生成热、键解离能、电离能、电子亲和能、非键相互作用和反应能垒等方面的测试可知，该泛函不仅对其母泛函 PBE0 有明显的改善，且总体表现与 XYG3 泛函相当。我们的结果表明可靠且通用的双杂化泛函可以由较少的经验参数得到。

**关键词：**密度泛函理论； Kohn-Sham方法； 双杂化泛函



## Abstract

As compared to ab initio post-Hartree-Fock methods, density functional theory (DFT) provides a low-cost and effective alternative. Modern DFT methods are mainly based on the Kohn-Sham scheme, whose bottleneck for practical applications is to construct an appropriate density functional approximation (DFA) to the exchange-correlation energy. Even though such exchange-correlation energy represents only a small part of the total energy, the quality of a DFA determines its accuracy, which, in turn, determines its popularity. Perdew has proposed a ranking, the so-called Jacob's ladder, in which there are five rungs corresponding to different kinds of DFAs. This ladder up is also associated with a general improvement of the numerical performance, i.e., a higher rung should correspond to a more accurate functional. As a matter of fact, the forth-rung functionals, i.e. the so-called hybrid functionals such as B3LYP and PBE0, are at present the most used, which provide a large palette of properties with good accuracy. The quest for better-performing functionals has also clearly evidenced several major pitfalls of common DFAs which call for further improvements. One of the important developments is the so-called double hybrid density functionals (DHDFs), which are in the fifth rung of the ladder. Under this background, my masters's degree thesis can be divided into two parts.

First, the performance of 36 density functionals from every rung of the ladder has been examined in calculating ionization energies (IEs) and electron affinities (EAs). The well-established G2-1 set was used as reference, which contains 14 atoms and 24 molecules for IEs, along with 7 atoms and 18 molecules for EAs. In comparison with other rungs of functionals, it was found that DHDFs, especially the XYG3 functional, exhibit excellent performances.

Second, in consideration of the success of XYG3, which was based on B3LYP containing 8 fit parameters, a new DHDF named xDH-PBE0 was proposed, which was based on the parameter-free functional PBE0. This xDH-PBE0 functional has been tested on a number of different molecular properties, including atomization energies, bond dissociation enthalpies, IEs, EAs, reaction barrier heights, and

nonbonded interactions. The results obtained demonstrated that xDH-PBE0 not only displays a significant improvement with respect to the parent PBE0, but also shows a performance that is comparable to XYG3. The present work points out that reliable and general-purpose DHDFs can be obtained with a limited number of fit parameters.

**Keyword:** Density functional theory; Kohn-Sham method; double hybrid density functional

## 第1章 密度泛函理论基础

量子力学理论告诉我们，求解定态Schrödinger方程可以得到关于体系的大量信息。然而除了极少数的几种体系，关于这个方程的解析解是无法得到的。尽管如此，我们仍然有一个个如何得到越来越精确解的方案——从头算后自洽场方法，这种方法包括：多元体系微扰方法（MP2，MP3，...），组态相互作用方法（CID，CISD，...），耦合簇方法（CCD，CCSD，...）等。然而这样的方法对于越来越高的精度要求，计算量的提高却越来越快，这常常使我们望而怯步。权衡精度和计算量，密度泛函理论方法，特别是Kohn-Sham方法，往往是科学家们研究中进行各种体系和性质计算一种较好的选择。

### 1.1 现代密度泛函理论

#### 1.1.1 体系能量泛函

体系中电子部分的 Hamiltonian  $\hat{H}$  为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i),\end{aligned}\quad (1.1)$$

上式中  $\hat{T}$  为电子动能算符， $\hat{V}_{ee}$  为电子-电子库仑相互作用算符， $\hat{V}_{ext}$  为电子与外势相互作用（一般为电子-原子核库仑相互作用）算符，其中  $v_{ext}(\vec{r})$  表示电子在空间位置  $\vec{r}$  时受到的外势作用。这里忽略了原子核-原子核相互作用部分，因为这一项仅和原子核的位置有关，并不影响电子部分的讨论。

Hohenberg-Kohn 唯一性原理<sup>[1-3]</sup>告诉我们，体系的基态能量可以由基态密度  $n(\vec{r})$  唯一决定，即体系能量可以表达为

$$\begin{aligned}E &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= T[n] + V_{ee}[n] + V_{ext}[n],\end{aligned}\quad (1.2)$$

其中  $\Psi$  表示真实体系的波函数。式（1.2）中  $T[n]$  为电子动能泛函； $V_{ext}[n]$  为外势作用能泛函，形式已知为

$$V_{ext}[n] = \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}; \quad (1.3)$$

$V_{ee}[n]$  为电子-电子相互作用能泛函，可进一步分为

$$V_{ee}[n] = U[n] + E'_{xc}[n], \quad (1.4)$$

其中  $U[n]$  表示经典库仑作用能泛函，形式为

$$U[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (1.5)$$

$E'_{xc}[n]$  为交换相关能泛函（带撇主要是要和下面将提到的 Kohn-Sham 方法中的交换相关能泛函区分）。式 (1.2) 的总能量泛函中  $T[n]$  和  $E'_{xc}[n]$  的泛函形式是未知的，特别是占大部分能量的  $T[n]$ ，给泛函的近似带来很大的麻烦。

### 1.1.2 传统 Kohn-Sham 方法

这个方法<sup>[4]</sup>首先定义了一个无相互作用体系，即 KS 体系，该体系的 Hamiltonian  $\hat{H}_s$  为

$$\begin{aligned} \hat{H}_s &= \hat{T} + \hat{V}_s \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (1.6)$$

这个体系不存在电子-电子相互作用，只定义了一个保持该体系基态密度等于真实体系基态密度的定域外势  $\hat{V}_s$ 。此时定义 KS 体系的动能泛函为

$$T_s[n] = \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle, \quad (1.7)$$

其中  $\Phi$  为 KS 体系的基态（KS 态）。

根据式 (1.7) 的动能泛函定义，可将式 (1.2) 的能量泛函重新划分为

$$E = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n], \quad (1.8)$$

并定义交换相关能为

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - U[n]) \\ &= \Delta T[n] + E'_{xc}[n], \end{aligned} \quad (1.9)$$

它不仅包含了电子-电子相互作用能中的交换相关部分  $E'_{xc}[n]$ ，而且包含部分电子动能的贡献  $\Delta T[n]$ 。若不特别提醒，以后所提到的交换相关能都是指式 (1.9) 所定义的。

由于  $\hat{H}_s$  为单电子算符，KS 体系的 Schrödinger 方程容易求解，KS 态可表示为单 Slater 行列式，即  $\Phi = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N|$ 。这里的单电子函数  $\psi_i$  称为 KS 轨道，可由 KS 本征方程

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

得到。其中前  $N$  个 KS 轨道为占据轨道，可以用来得到体系的基态密度

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^2(\vec{r}), \quad (1.11)$$

也可以用来构成 KS 态  $\Phi$ ，进而精确地求解式 (1.7) 定义的动能  $T_s[n]$ 。

至此，真实体系的总能量泛函只有  $E_{xc}[n]$  是未知的。由于  $T_s[n]$  占了  $T[n]$  中的绝大部分， $E_{xc}[n]$  仅为总能量中很小的一部分。从而 Kohn-Sham 方法的运用，仅需对这部分很小的能量进行近似，使得更加可行。

关于式 (1.10) 定义的 KS 本征方程，这里还需讨论的是保持 KS 体系与真实体系基态密度相等的定域势函数  $v_s(\vec{r})$ 。将 KS 体系的能量表达为

$$E_s = T_s[n] + \int v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (1.12)$$

由于真实体系与 KS 体系的基态密度相等，所以当密度为基态密度时，式 (1.8) 和 (1.12) 表示的能量泛函同时达到最小值。利用拉格朗日乘子法可得

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + u(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) = \mu_1 \quad (1.13)$$

和

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu_2, \quad (1.14)$$

其中  $u(\vec{r}) = \int n(\vec{r}_2) / |\vec{r} - \vec{r}_2| d^3\vec{r}_2$ ，为库仑势； $\mu_1, \mu_2$  为两个常数，分别对应真实体系和 KS 体系的化学势。结合式 (1.13) 和 (1.14) 便可得势函数

$$v_s(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + u(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}), \quad (1.15)$$

由于  $\mu_1, \mu_2$  仅为常数，对结果没有影响，所以可以忽略。

上面的推导需要注意的是，KS 体系中的外势作用能泛函能够表示成  $\int v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}$  并进一步变分得到  $v_s(\vec{r})$  的前提是： $\hat{V}_s$  为定域单电子算符。这就要求  $E_{xc}[n]$  必须为电子密度  $n$  的纯泛函形式，而不显含 KS 轨道或轨道能。这也是 Kohn-Sham 方法<sup>[4]</sup>的初衷，所以这里称为传统 Kohn-Sham 方法。这样的纯泛函目前有三类：局域密度近似 (LDA)<sup>[5,6]</sup>、广义梯度近似 (GGA)<sup>[7-11]</sup> 和高阶广义梯度近似 (meta-GGA)<sup>[12-14]</sup>。其中 LDA 泛函只为电子密度的函数，GGA 泛

函为电子密度与电子密度梯度的函数，meta-GGA 泛函在 GGA 基础上加入电子密度的 Laplacian。还有一种 meta-GGA 泛函是包含了动能密度，但它不属于这里所说的纯泛函。

### 1.1.3 交换相关泛函

一般认为，交换相关能可进一步分为交换能和相关能之和

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (1.16)$$

目前关于这部分能量的近似泛函很多，纯泛函主要有 LDA、GGA 和 meta-GGA 三类，其他形式的泛函则主要基于纯泛函上发展的。

表 1.1 和 1.2 为 Perdew 给出的两个非经验版本的 LDA 和 GGA 近似泛函的一些简单测试结果<sup>[15]</sup>。虽然仅测试了两个泛函，这同样可以让我们对这两类泛函的表现有一些直观的认识。从表中看到 GGA 的表现对 LDA 有了非常大的改进。然而，常见的 GGA 泛函仍存在着一些有待于进一步改善的缺陷，我们仍然需要表现更佳的泛函。

表 1.1 LDA 和 GGA 计算得到的相对误差<sup>a</sup>

性质	LDA	GGA
$E_x$	5% (偏大)	0.5%
$E_c$	100% (偏小)	5%
键长	1% (太短)	1% (太长)
结构	过于密堆积	较好
能垒	100% (太低)	30% (太低)

<sup>a</sup> 来自文献 15

表 1.2 20 个分子原子化能的平均绝对偏差<sup>a</sup>

近似	平均绝对偏差 (eV)
非限制性 Hartree-Fock	3.1 (低估键能)
LDA	1.3 (高估键能)
GGA	0.3 (大部分高估键能)
化学精度	0.05

<sup>a</sup> 来自文献 15

在 GGA 基础上进一步改善数值表现，最直接的方式是基于 meta-GGA 近似

<sup>[12-14]</sup>，目前这类泛函还不是很多，且已经存在的这类泛函计算量相对 GGA 有所提高，精确度却没有多大改善，所以这类泛函的运用还不是很广，仍有发展的空间。除此之外，目前还有一种较常用的方法——杂化方法。和传统 Kohn-Sham 方法不同，杂化方法的交换相关泛函不再只是密度纯泛函形式，它还包含了以轨道或轨道能为变量的泛函，属于广义 Kohn-Sham 方法<sup>[16]</sup>的范畴。接下来如果提到 Kohn-Sham 方法，则表示包含了传统和广义上的，而不再细分。

这一章剩下的内容是这样安排的，在下一节将通过密度泛函理论的绝热途径引出两类杂化方法；并在第三节对所有的近似泛函重新归类和讨论。

## 1.2 绝热途径与杂化方法

### 1.2.1 密度泛函理论中的绝热途径

绝热途径<sup>[17,18]</sup>对于密度泛函理论的发展发挥过重要作用，是杂化方法的理论基础。这里定义的绝热途径为，找一条平滑的路径连接 KS 体系和真实体系的基态，且在这条路径上的所有体系保持基态密度不变。常用的途径为

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_\lambda, \quad (1.17)$$

$\lambda$  称为耦合常数，用于开启电子-电子相互作用，每一个  $\lambda$  取值都对应一种体系。体系  $\hat{H}_\lambda$  的基态波函数用  $\Psi_\lambda$  表示，外势  $\hat{V}_\lambda$  用于保持体系的基态密度不变。当  $\lambda=0$ ，体系为电子-电子相互作用完全关闭的 KS 体系， $\Psi_\lambda = \Phi$  和  $\hat{V}_\lambda = \hat{V}_s$ ；当  $\lambda=1$ ，体系为真实体系， $\Psi_\lambda = \Psi$  和  $\hat{V}_\lambda = \hat{V}_{ext}$ 。

关于式 (1.17) 定义的绝热途径的巧妙之处在于，交换相关能可以通过这条绝热途径的耦合常数积分得到。通过将式 (1.9) 交换相关能展开，并结合 Hellmann-Feynman 定理<sup>[19]</sup>，可得

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle - U[n] \\ &= \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle_{\lambda=1} - \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle_{\lambda=0} - U[n] \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{d \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} - U[n] \\ &= \int_0^1 d\lambda \left( \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - U[n] \right) \\ &= \int_0^1 d\lambda W_\lambda, \end{aligned} \quad (1.18)$$

其中

$$W_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - U[n]. \quad (1.19)$$

从式 (1.18) 可知交换相关泛函可以通过近似被积函数  $W_\lambda$  来得到，这就为近似泛函设计提供了一个可行的方法。 $W_\lambda$  关于  $\lambda$  的函数形式是复杂的，然而通过对这个函数简单的近似（比如线性近似），也可以给我们提供很多具有启发性的结果。关于函数  $W_\lambda$ ，杨伟涛教授课题组给出了很多近似模型<sup>[20]</sup>。

### 1.2.2 杂化泛函

杂化泛函是指在交换泛函部分引入部分 Hartree-Fock (HF) 形式交换能，它的出现是密度泛函方法发展的一大飞越，相对于 GGA 近似泛函，其表现有了全面的改善。到目前为止，杂化泛函已经有了充分的发展和广泛的运用。

杂化泛函最早是由 Becke 基于绝热途径引入的<sup>[21]</sup>。首先利用简单的线性模型来近似函数  $W_\lambda$ ，即

$$W_\lambda = a[n] + b[n]\lambda, \quad (1.20)$$

并通过绝热途径的起止点来最终确定模型

$$\begin{aligned} W_0 &= a[n] \\ &= \langle \Phi | \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle - U[n] \\ &= E_x^{HF}[\Phi], \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} W_1 &= a[n] + b[n] \\ &= \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - U[n] \\ &= E'_{xc}[n], \end{aligned} \quad (1.22)$$

其中  $E_x^{HF}[\Phi]$  为用 KS 轨道构造的 HF 形式的交换能。从而  $a[n]$ 、 $b[n]$  可表达为

$$a[n] = E_x^{HF}[\Phi], \quad b[n] = E'_{xc}[n] - E_x^{HF}[\Phi] = E_x[n] + V_c[n] - E_x^{HF}[\Phi]. \quad (1.23)$$

结合式 (1.18)、(1.20) 和 (1.23) 便可得到著名的 half and half 杂化泛函

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \left( E_x^{HF}[\Phi] + E_x[n] \right) + \frac{1}{2} V_c[n]. \quad (1.24)$$

在实际运用中，将  $E_x^{LDA}[n]$  和  $E_c^{LDA}[n]$  分别近似式 (1.24) 中的  $E_x[n]$  和  $V_c[n]$ ，得到



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库